

533,814

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

Rec'd PCT/PTO

03 MAY 2005

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 5 月 21 日 (21.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/041930 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 27/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014052
- (22) 国際出願日: 2003 年 11 月 4 日 (04.11.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-320677 2002 年 11 月 5 日 (05.11.2002) JP  
特願2003-309719 2003 年 9 月 2 日 (02.09.2003) JP  
特願2003-343842 2003 年 10 月 1 日 (01.10.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 昌次 (ITO, Shoji) [JP/JP]; 〒526-8860 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号三菱樹脂株式会社長浜工場内 Shiga (JP). 大西 毅 (ONISHI, Takeshi) [JP/JP]; 〒526-8860 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号三菱樹脂株式会社長浜工場内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 久保田 千賀志 (KUBOTA, Chikashi); 〒105-0012 東京都港区芝大門一丁目6番6号亀田コーポ 303号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLAME-RESISTANT VINYL CHLORIDE BASED RESIN COMPOSITION AND FORMED PRODUCT THEREFROM

(54) 発明の名称: 難燃性塩化ビニル系樹脂組成物およびその成形体

(57) Abstract: A flame-resistant vinyl chloride based resin composition which comprises 100 parts by weight of a poly(vinyl chloride) based resin, 0.05 to 10 parts by weight of at least one preventive agent for smoking selected from among a zinc compound, a molybdenum compound and a tin compound, and 0.1 to 10 parts by weight of at least one selected from among aluminum based and magnesium based metal hydroxides and a zeolite; and a formed product produced by subjecting the resin composition to an extrusion, a calendaring-pressing or a continuous extrusion type pressing and exhibits a color difference (a value) between the colors before and after the immersion in warm water of -0.5 to +0.5, in the warm water discoloration test at 60°C for 48 hrs. In a preferable embodiment, the preventive agent for smoking is a molybdenum compound and the composition further comprises a basic compound, or, the agent comprises a core material containing a basic compound and a titanium oxide, the core material being surface-coated with a molybdenum compound. The vinyl chloride based resin composition has excellent flame resistance and thermal stability during forming, and provides a formed product exhibiting good appearance and a high softening temperature.

(57) 要約: 優れた難燃性、成形加工時における熱安定性を有し、成形体にした場合の外観が良好で、しかも高い軟化温度を有する、難燃性塩化ビニル系樹脂組成物とその成形体を提供する。ポリ塩化ビニル系樹脂100重量部、亜鉛化合物、モリブデン化合物、錫化合物より選ばれる少なくとも一種の防煙剤0.05~10重量部、アルミニウム系およびマグネシウム系の金属水酸化物、ゼオライトより選ばれる少なくとも一種0.1~10重量部を含む難燃性塩化ビニル系樹脂組成物であり、上記防煙剤は、モリブデン化合物であって、該モリブデン化合物と共に塩基性化合物を含むものか、あるいは塩基性化合物や酸化チタンを核剤とし、該核剤がモリブデン化合物で表面被覆されてなるものであってもよい。上記の組成物のような成形体は、押出成形、カレンダープレス成形、または押出連続プレス成形等して得られ、60°C×48時間の温水変色試験における温水浸漬前後の色差Δa値が-0.5~+0.5である。

WO 2004/041930 A1

## 明 細 書

## 難燃性塩化ビニル系樹脂組成物およびその成形体

5

## 技術分野

本発明は、優れた難燃性、成形加工性、耐変色性、その他各種の特性を有する塩化ビニル系樹脂組成物と、この組成物を各種の成形法により成形して得られる硬質の成形体とに関する。

10

## 背景技術

塩化ビニル系樹脂組成物は分子中に塩素を含有するため、難燃性に優れており、また各種の無機添加剤を広い含有量で添加できるため、広範囲の機械的特性、耐熱性、成形性、耐候性を実現することができる。

15

このような特性を有する塩化ビニル系樹脂組成物の、特に硬質塩化ビニル系樹脂組成物の成形体は、航空機、船舶、車両等の輸送機内外機材；建築物内外装材；家具、事務用具等の日用品；家電機器、電子機器等のハウジング材；半導体装置の部品等；として広く使用されている。

20

しかし、塩化ビニル系樹脂組成物は、火災時等のように耐熱温度以上の高温に晒されると、分子内の塩素に起因して、大量に発煙すると共に、塩素ガスや塩化水素ガス等の有毒ガスを発生する。このため、無機添加剤を使用し、有毒ガスの発生を抑制することが試みられ、無機添加剤の種類や配合量を検討することがなされている。

25

例えば、特開平11-181204号公報では、FM規格（産業相互保険組織《Factory Mutual System》が定める評価基準による規格）を満足する塩化ビニル樹脂を目的として、塩化ビニル樹脂に、炭酸カルシウム、タルク、塩素捕獲化合物を添加し、所望の形状に成形してなる難燃性塩化ビニル樹脂成形体を開示している。

しかし、この成形体は、難燃性の向上効果はあるが、有毒ガス発生の抑制効

果が十分でなく、また成形加工時における熱安定性が悪い上、上記添加剤の分散不良に伴う成形体中での凝集物の発生があり、外観が満足できるものではない。

このような不具合を回避するために、特開2000-226483号公報には、塩化ビニル樹脂100重量部に対して、金属水酸化物4～60重量部、錫酸亜鉛系難燃剤2～40重量部、可塑剤20～150重量部を含有させた難燃性塩化ビニル樹脂成形体が提案されている。

しかし、この成形体は、難燃性、押出成形時における熱安定性、外観は良好であっても、押出成形体の軟化温度が低下するという問題がある。

また、特開2002-226659号公報では、塩化ビニル樹脂100重量部に対し、モリブデン化合物0.1～2.5重量部（金属モリブデンとして0.05～1.5重量部）を添加した難燃性塩化ビニル樹脂組成物が提案されており、特開2002-284948号公報では、塩化ビニル100重量部に対し、モリブデン化合物1重量部以上、水酸化化合物1重量部以上、酸化チタン3重量部以上であって、これらの総和が8～25重量部を添加した塩化ビニル樹脂組成物が提案されている。

しかし、これらの塩化ビニル樹脂組成物は、温水での洗浄を要する半導体の洗浄槽の材料、あるいはその周辺部材の材料としては、安定な温水洗浄性（温水と接触しても変色等の不都合がない）と難燃性を満足することが困難である。

この安定な耐温水変色性と難燃性は、鉛化合物の添加である程度解消することができるものの、鉛化合物は、環境負荷物質であり、使用が制限されたり、使用が禁止されたり等の動きがあり、他の手法による安定な耐温水変色性と難燃性との改善が切望されている。

#### 発明の目的

本発明は、十分な難燃性、成形加工時における熱安定性、その他の各種特性を有すると共に、成形体とした場合に、良好な外観、高い軟化温度を有し、しかも鉛化合物を使用することなく安定で十分な耐温水変色性や耐溶剤性を有す

る、難燃性塩化ビニル系樹脂組成物と、この組成物を各種の成形法で成形して得られる硬質成形体を提供することを目的とする。

#### 発明の概要

- 5 上記の目的を達成するために、本発明の難燃性塩化ビニル系樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂100重量部、亜鉛化合物、モリブデン化合物、錫化合物より選ばれる少なくとも一種の防煙剤0.05～10重量部、およびアルミニウム系およびマグネシウム系の金属水酸化物、ゼオライトより選ばれる少なくとも一種0.01～10重量部、
- 10 を含んでなることを特徴とする。

上記の組成物は、さらに、加工助剤として、ポリアルキルメタクリレート類、ポリアルキルアクリレート類の少なくとも一種0.1～10重量部を含んでいてもよい。

- 15 また、本発明の組成物は、防煙剤がモリブデン化合物であって、該モリブデン化合物0.05～8重量部を含み、さらに塩基性化合物0.1～3重量部を含むものであってもよい。

- さらに、本発明の組成物は、防煙剤が、塩基性化合物または、塩基性化合物と酸化チタンを核剤とし、該核剤がモリブデン化合物で表面被覆されてなるものであって、該表面被覆防煙剤を0.1～8重量部含むものであってもよく、
- 20 このときも、上記の加工助剤は含んでいなくてもよい。

なお、この表面被覆防煙剤は、モリブデン化合物が、該表面被覆防煙剤全量中5～50重量%であることが好ましい。

- 25 以上の本発明における難燃性塩化ビニル系樹脂組成物は、プラストミルでの動的熱安定性評価法による分解時間が、15min以上であることが好ましい。

本発明の難燃性塩化ビニル系樹脂成形体は、上記の難燃性塩化ビニル系樹脂組成物を押出成形、カレンダープレス成形（カレンダー成形に続いてプレス成形する成形技法を言う。以下同じ）、または押出連続プレス成形（押出成形に続

いてプレス成形する成形技法を言う。以下同じ）して得られることを特徴とする硬質成形体である。

この成形体は、 $60^{\circ}\text{C} \times 48$ 時間の温水変色試験における温水浸漬前後の色差  $\Delta a$  値が  $-0.5 \sim +0.5$  であることが好ましい。

- 5      なお、本発明の硬質組成物は、ASTM E 1354 に準じて測定される平均発熱量（AHRR）が  $65 \text{ kW/m}^2$  以下、平均減光体積（ASEA：一定の空間で成形体  $1 \text{ g}$  を燃焼させたときに、光がさえぎられた量を、一定の煙濃度（密度）をもつ仮想体の体積に換算した値で、体積が大きいほど煙密度が高いものとなる）が  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であり、JIS K 7206 B法 荷重  
10     $49.03 \text{ N}$  に準じて測定されるピカット軟化温度が  $70^{\circ}\text{C}$  以上であることが好ましい。

#### 発明の実施の形態

- 15    本発明における塩化ビニル系樹脂は、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル等のホモポリマーの他に、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-アクリル共重合体等のコポリマーをも使用することができ、重合度が  $400 \sim 1400$  程度の軟質、硬質のものが適している。

- 20    本発明において、これらの塩化ビニル系樹脂に添加する防煙剤は、亜鉛化合物、モリブデン化合物、錫化合物より選ばれる少なくとも一種であって、中でも、亜鉛系化合物、モリブデン系化合物が好ましい。

この亜鉛系化合物としては、ホウ酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒドロキシ錫酸亜鉛、スズ酸亜鉛、亜鉛石鹸等が挙げられる。

- 25    モリブデン系化合物としては、酸化モリブデン、三酸化モリブデン、モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、オクタモリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸カルシウム、モリブデン酸亜鉛カルシウム、モリブデン酸ナトリウム、二硫化モリブデン、 $\beta$ モリブデン酸メラミン等が挙げられる。

錫化合物としては、酸化錫等が挙げられる。

これらの防煙剤は、これらの化合物をそのまま上記の塩化ビニル系樹脂に添加してもよいし、他の添加剤に被覆して添加することもできる。

これらの防煙剤が被覆される他の添加剤としては、炭酸カルシウムやタルク等の無機物を挙げることができる。あるいは、これらの防煙剤と共に本発明に  
5 おいて必須の成分として配合するアルミニウム系やマグネシウム系の金属水酸化物、ゼオライトに、防煙剤を被覆して用いてもよい。

以上のような防煙剤は、燃焼時に塩化ビニル系樹脂組成物の炭化を促進し、発煙量を低減する作用を有しており、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物による成形体の難燃性の向上効果に寄与する。

10 防煙剤の添加量は、少なすぎれば、上記の作用を得ることができず、逆に多すぎると、成形体の物性低下を招くばかりか、成形体中に分散不良が現れる懸念があり、また形成加工時の熱安定性の悪化を助長させるため、本発明では、塩化ビニル系樹脂 100 重量部に対して 0.05～10 重量部とする。

ところで、塩化ビニル系樹脂の温度における分解劣化の挙動は、加工温度領域である 220℃までの温度領域での脱 HCl の開始、220～370℃付近  
15 の温度領域での脱 HCl の進行、それ以上例えば 450℃以上の温度領域での主鎖の切断やカーボン燃焼となる。

本明細書では、特に、成形加工温度領域である 220℃までの温度領域における分解を低温分解と言い、主鎖の切断やカーボン燃焼が生じる 450℃以上  
20 の温度領域における分解を高温分解と言う。

本発明の防煙剤中、モリブデン化合物は、高温分解促進剤として良好に作用し、主鎖の切断やカーボン燃焼が生じる温度領域での炭化を速やかに進行させる。このモリブデン化合物が添加されていない塩化ビニル系樹脂組成物製の成形体の場合、この温度領域において、該成形体の炭化が促進されないため、脱  
25 HCl によりポリエチレンを形成する過程で可燃ガス等を発生し、難燃剤が配合されていても、良好な難燃性を発現することはできない。

上記のように、良好な高温分解促進作用をなすモリブデン化合物の添加量は、上記の防煙剤としての添加量、すなわち塩化ビニル系樹脂 100 重量部に対して 0.01～10 重量部であってよいが、好ましくは塩化ビニル系樹脂 10

0重量部に対し0.05～8重量部、より好ましくは0.5～5重量部である。少なすぎれば、良好な高温分解促進作用を発現することができず、多すぎると、成形体に分散不良の欠陥が生じてしまい、高品質の成形体を得られなくなる。

- 5      モリブデン化合物は、分散不良のない高品質の成形体とするためには、粉末状より液状で使用することが好ましいが、粉末状であっても、有機錫系安定剤等他の液体添加剤と混合して使用したり、あるいはコンパウンドの段階で均一混合を行う等することで、高品質の成形体を得ることができる。

- 10      本発明では、モリブデン化合物として、酸化モリブデン、三酸化モリブデン、モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、ジモリブデン酸アンモニウム、ヘプタモリブデン酸アンモニウム、オクタモリブデン酸アンモニウム、デカモリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸カルシウム、モリブデン酸亜鉛カルシウム、モリブデン酸カリウム、モリブデン酸ナトリウム、  
15      二硫化モリブデン、リンモリブデン酸、リンモリブデン酸カリウム、リンモリブデン酸カルシウム、リンモリブデン酸亜鉛、 $\beta$ モリブデン酸メラミン等が使用でき、これらはそれぞれ単独で、あるいは適宜の組み合わせによる2種以上を混合して使用することができる。

- 20      これらのモリブデン系化合物は、難燃助剤と併用してもよく、この難燃助剤としては、酸化モリブデン、酸化錫、酸化亜鉛、酸化バナジウム、ポリリン酸アンモニウム、リン酸エステル類等が挙げられ、この難燃助剤は、単独で、あるいは適宜の組み合わせによる2種以上が使用される。

- 25      これらのモリブデン化合物は、そのまま上記の塩化ビニル系樹脂に添加してもよいし、他の添加剤に被覆して添加することもできる。他の添加剤としては、塩化ビニル系樹脂に通常配合されるものでよく、中でも、タルク、シリカ、酸化チタン等が好ましい。

本発明において、モリブデン化合物のみの配合では、特に有機錫系安定剤を配合している塩化ビニル系樹脂組成物の場合、この組成物製の成形体を温水に浸漬した後に、変色する問題がある。この変色は、青緑色への変色である。

この変色について、未だ不明確な点もあるが、本発明者等の検討結果では、

モリブデン金属の価数が増加することに起因することが略確認されている（なお、化学大辞典では、モリブデン化合物は、6 価のものが最も安定で無色であるが、低価数に向かうと青味を帯びると記載している）。

そこで、本発明者等は、モリブデン化合物の Mo 価数の低下を抑制する手法  
5 を追求した結果、温水浸漬中における成形体中の水素イオン濃度を中性に制御する手法が、温水浸漬後の変色を安定して防止できるとの知見を得た。

すなわち、塩化ビニル系樹脂は、上記の加工温度領域での成形加工段階で、熱劣化に伴う脱 HCl 反応により、系が酸性に傾く。

この塩化ビニル系樹脂に配合する有機錫系安定剤は、上記のように、ラウレ  
10 ート系、マレート系、メルカプタイド系のものであって、ラウリン酸、マレイン酸、チオグリコール酸等に代表される酸性物質で合成されているため、安定剤自体が酸性を有している。

従って、錫系安定剤配合の塩化ビニル系樹脂組成物に、防煙剤（高温分解促進剤）としてのモリブデン化合物を配合すれば、Mo 金属が酸性下におかれる  
15 ため、Mo の価数が低下し、変色現象が発生すると考えられる。

この価数低下を抑えるために、上記した水素イオン濃度の調整剤として、本発明では、塩基性化合物を配合する。

つまり、塩基性化合物を配合することにより、60℃×48時間の条件での温水変色試験後の水溶液における水素イオン濃度（pH）を5.5～8.5に  
20 調整し、これによって安定な耐温水変色性を確保するものである。

言い換えれば、塩基性化合物は、温水浸漬による変色防止のために配合されるものである。

また、塩基性化合物は、本発明では、低温分解抑制剤としての作用をも有しており、モリブデン化合物の配合によって低温すなわち加工温度領域でも分解  
25 が促進され、樹脂焼けを生じて外観において満足できる成形体を得られないことを防止したり、あるいはこの低温領域での分解で発生する微量の塩酸による成形加工機の腐食を防止する等のために配合される化合物である。

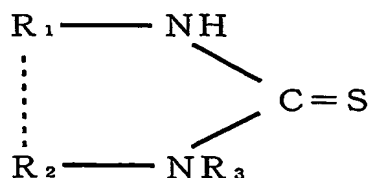
本発明において、このような作用をなす塩基性化合物の配合量は、多すぎれば、水素イオン濃度とも関連するが熱安定性の悪化が生じて満足できる成形体



を得ることができず、少なすぎれば、良好な耐温水変色性を得ることができないため、塩化ビニル系樹脂 100 重量部に対し 0.1 ~ 3 重量部、好ましくは 0.5 ~ 2 重量部とする。

- 上記の塩基性化合物としては、アルカリ金属の酸化物や水酸化物；炭酸、硫酸、亜硫酸、リン酸、亜リン酸の塩基性塩；酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化亜鉛等の塩基性金属酸化物；炭酸石灰、群青、硫酸バリウム、沈降性硫酸バリウム等の塩基性無機顔料；ドロマイト系化合物；等の無機化合物；尿素、チオ尿素、N, N' - ジフェニルチオ尿素等の尿素誘導体；β - アミノクロトン酸エステル、N - ラウロイルリジン、トリス（2 - ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、トリス（エポキシプロピル）イソシアヌレート等のアミノカルボン酸誘導体；2 - フェニルインドール等のインドール類；N, N' - ジフェニルエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヘキサメチレントetraミン等のポリアミン類；フェニル - α - ナフチルアミン、アルドール - α - ナフチルアミン、6 - エトキシ - 2, 2, 4 - トリメチル - 1, 2 - ジヒドロキノリン等のアミン系誘導体；(2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール類；ビス（2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル） - 4 - セバケート等のヒンダードアミン系誘導体；ヒドラジン系誘導体；チオカルバミン系誘導体；金属石鹼；等の有機化合物が挙げられる。
- 中でも、塩化ビニル系樹脂への相溶性等の観点から、尿素誘導体、アミノカルボン酸誘導体、ドロマイト系誘導体、金属石鹼が好ましい。

上記の尿素誘導体としては、例えば、下記の一般式で示されるチオ尿素誘導体が挙げられ、この一般式で示される尿素誘導体の具体例は、以下のものが挙げられる。



1-エチル-3-フェニルチオ尿素、1, 3-ジフェニルチオ尿素、1, 3-ジエチルチオ尿素、1-エチル-3-p-クロロフェニルチオ尿素、1-エチル-3-(2-ヒドロキシエチル)チオ尿素、1-(2-チアゾリル)-3-フェニルチオ尿素、1, 3-ジステアリルチオ尿素、1, 3-ジベヘニルチオ尿素、1-エチルチオ尿素、1-p-ブロモフェニル-3-フェニルチオ尿素、1-(2-チオフェニル)-3-フェニルチオ尿素、1, 3-ビス(2-ヒドロキシエチル)チオ尿素、1-p-アミノフェニル-3-フェニルチオ尿素、1-p-ニトロフェニル-3-フェニルチオ尿素、1-p-ヒドロキシフェニル-3-フェニルチオ尿素、1, 3-ジ-m-クロルフェニルチオ尿素、エチレンチオ尿素、チオ尿素、1-メチル-3-p-ヒドロキシフェニルチオ尿素、1-フェニルチオ尿素、1-m-ニトロフェニルチオ尿素、1-p-ニトロフェニルチオ尿素、1-p-アミノフェニルチオ尿素、1, 3-ジメチルチオ尿素、1, 3-ジシクロヘキシルチオ尿素、1-フェニル-3-p-クロロフェニルチオ尿素、1-フェニル-3-p-メトキシフェニルチオ尿素、1, 1-ジフェニルチオ尿素、1, 1-ジベンジル-3-フェニルチオ尿素、1-フェニル-3-(2-ヒドロキシエチル)チオ尿素等である。

また、上記のアミノカルボン酸誘導体としては、例えば、1, 3-ブタンジオールビス(3-アミノクロトネート)、メチル- $\beta$ -アミノクロトネート、1, 4-ブタン-ビス- $\beta$ -アミノクロトネート、2, 6-ジメチル-3, 5-ジエトキシカルボデヒドロピリジン、6-アミノ-1, 3-ジメチルウラシル等が挙げられる。

金属石鹸としては、例えば、一般式 $M(OOCR)_n$ (式中、MはBa, Ca, Al, Mg等の金属、Rはステアリン酸、ラウリン酸、2-エチルヘキソイン酸等のアルキル基である)で示されるものが挙げられ、代表例としステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム等が挙げられる。

上記のドロマイト系化合物としては、天然に広く産出し、壁材料、製鉄用耐火物等に用いられているドロマイト、すなわち、苦灰石( $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ )、苦土生石灰( $MgO \cdot CaO$ )、苦土消石灰( $MgO(OH)_2 \cdot Ca(OH)_2$ )等；その化学組成が炭酸カルシウムと炭酸マグネシウムとの複塩である

合成ドロマイト（マグネシウムとカルシウムの重量比率が $MgO : CaO$ 換算で5 : 95 ~ 95 : 5）；あるいはこれらの天然、合成ドロマイトを焼成、消和等して、金属元素組成を大きく変更させることなく変成したドロマイトの誘導体であるドロマイトセメント、軽焼ドロマイト、死焼ドロマイト、ドロマイト  
5 クリンカー、軽焼ドロマイトに水を加えて消化した消化ドロマイト、ドロマイトプラスター、合成マグドロクリンカー；さらにはアケルマナイト（ $Ca_2MgSi_2O_7$ ）、透輝石〔 $CaMg(SiO_3)_2$ 〕、各種スラグのように、カルシウムとマグネシウムの比率が上記の合成ドロマイトと同じ範囲にある天然鉱物や合成の複塩を同様に変成した誘導体等を挙げることができる。これらのドロマイト系化合物は、それぞれ単独で使用してもよいし、適宜の組み合わせによる  
10 2種以上を混合して使用してもよい。

これらのドロマイト系化合物は、表面処理を施したものであってもよく、この表面処理剤としては、有機酸、有機酸金属塩、多価アルコール化合物等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で用いてもよく、適宜の組み合わせによる2種  
15 以上を混合して用いてもよい。

上記の塩基性化合物は、酸化チタンと同様の顔料特性をもち、かつ耐薬品性が優れた沈降性硫酸バリウム等が特に好ましい。

また、本発明は、上記のモリブデン化合物を被覆材とし、この被覆材で塩基性化合物あるいは、塩基性化合物と酸化チタンとの混合物からなる核剤を被覆  
20 したものを防煙剤として使用することにより、防煙剤全体としてモリブデンの価数が増え、燃焼時に酸化チタンが生成されるように中性化することもできる。

上記の塩基性化合物に代えて、あるいは塩基性化合物と混合して、核剤として用いられる酸化チタンとしては、アナターゼ型、ルチル型の酸化チタンのいずれでもよいが、光安定性の面でルチル型の酸化チタンが好ましい。

また、酸化チタンも上記のドロマイト系化合物と同様に、表面処理を施したものであってもよく、この表面処理剤としては、 $Al-Si$ 系、 $Al-Si$ 系、 $Al-Si-Zr$ 系等の処理剤が挙げられる。  
25

核剤に対するモリブデン化合物の被覆量は、少なすぎればモリブデン化合物による高温分解促進（防煙）効果が得られず、多すぎると相対的に核剤の量が

少なくなって、耐温水変色性や低温分解抑制効果が得られないため、核剤とモリブデン化合物の合計量中、 $\text{MoO}_3$ として、5～50重量%、好ましくは10～30重量%（モリブデン金属としては、1～20重量%、好ましくは5～10重量%とすることが適している。

- 5      核剤にモリブデン化合物を被覆する方法は、特に限定せず、例えば、触媒の製造等で、担体に種々の化合物を担持する際に通常行われている方法で行うことができる。

具体的には、（１）核剤の存在下で、モリブデン化合物またはその前駆体を水等の溶媒に溶解させ、次いでpHを変化させる等して不溶化させて核剤に被覆し、乾燥し、焼成する方法、（２）核剤にモリブデン化合物またはその前駆体の溶液を噴霧して被覆し、乾燥し、焼成する方法、（３）核剤とモリブデン化合物またはその前駆体の溶融物とを混合し、固溶物を粉碎する方法等で被覆すること  
10      ができる。

- 特に、米国特許第3726694号明細書や、米国特許第387486号明細書に記載されている技術を用いて被覆するのが好適である。  
15

すなわち、核剤の表面に所定量のモリブデン化合物を沈着被覆させるために、あらかじめ核剤を分散した水溶液の1種あるいは2種以上を、同時あるいは段階的に、濃縮したモリブデン化合物の分散水溶液に導入し、得られる比較的濃厚なスラリーまたはペーストを、pH調整と加温を行って反応させた後、この混合物を乾燥し、焼成し、粉碎し、乾燥段階で生成した凝集体を除去する方法で行われる。  
20

上記の核剤をモリブデン化合物で被覆した表面被覆防煙剤の配合量は、少なすぎるとモリブデン化合物による防煙（高温分解促進）作用が発現せず、多すぎてもこの効果が飽和するため、塩化ビニル系樹脂100重量部に対し0.1～8重量部が好ましい。  
25

なお、表面被覆防煙剤を使用する場合、この表面被覆防煙剤を塩化ビニル系樹脂に均一に混合させるだけで、モリブデン化合物、塩基性化合物、酸化チタンが均一に混合することになるため、前記したモリブデン化合物と塩基性化合物とをそれぞれ配合する場合に比して、単体では均一な分散状態を得ることが

困難なモリブデン化合物の分散が容易になると共に、モリブデン化合物の配合量が少なくても十分な防煙（高温分解促進）効果を得ることができる。

なお、表面被覆防煙剤においては、核剤として、塩基性化合物と共に白色顔料としての酸化チタンを使用することもできる。この白色顔料である酸化チタンを核剤として併用することによって、塩基性化合物のみを核剤とする場合に比べ、優れた耐温水変色性を安定して得ることができると共に、表面被覆防煙剤の分散性が向上する。

また、本発明では、以上の防煙剤と共に、公知の難燃剤（例えば、リン酸エステル、縮合リン酸エステル、正リン酸エステル等）、ラジカル発生剤（例えば、過酸化物、過塩素酸塩等）、架橋剤（例えば、トリアジンチオール化合物）を併用することもできる。

これらの公知の難燃剤等の併用量は、特に限定しないが、多すぎれば、上記のように分散不良や熱安定性の悪化を招くため、一般には、上記の無機防煙剤の添加量中、10重量%以下とすることが好ましい。

本発明において、上記の防煙剤と共に塩化ビニル系樹脂に添加する金属水酸化物は、マグネシウム系、アルミニウム系の金属水酸化物より選ばれる少なくとも1種であって、具体的には、 $Mg(OH)_2$ 、 $Al(OH)_3$ 、 $1.25Mg(OH)_2 \cdot Al(OH)_3 \cdot 2CO_3 \cdot yH_2O$ 、 $Al(OH)_3 \cdot NaHCO_3$ 、 $Mg(OH)_{4.5}Al_2(OH)_{13} \cdot CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 等が挙げられる。

また、これらの金属水酸化物に代えて、あるいはこれらと共に添加するゼオライトは、一般式が $M_x/p [(AlO_2)_x \cdot (SiO_2)_y] ZH_2O$ （式中、MはCa、Mg、Na、K等の原子価pの金属イオン、 $x+y$ は単位格子当たりの四面体数で10～200の整数、 $x, y$ は $0 < x/y \leq 1.1$ の式を満足する整数、Zは水分子のモル数で4～300の整数）で示されるものが好ましく使用できる。

これらのゼオライトは、テクト珪酸塩に属する鉱物の1種であって、天然体や合成体が存在し、種類は多数あるが、本発明では、合成体で金属イオンMがNaやCaのA型ゼオライトが好ましく使用できる。

上記した金属水酸化物やゼオライトは、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物の熱安定性を高め、成形加工性、特に、カレンダープレス法や押出法に比べて過酷な成形加工条件を必要とする押出連続プレス法での成形加工性を向上させる作用を有する。

- 5      上記した金属水酸化物やゼオライトの添加量は、少なすぎれば、この作用は発現せず、逆に多すぎれば、成形体の物性低下を招くばかりでなく、成形体中に分散不良が現れる懸念があるため、本発明では、ポリ塩化ビニル系樹脂 100 重量部に対して 0.1～10 重量部、好ましくは 0.5～8 重量部とする。

- 10      なお、本発明では、上記の金属水酸化物やゼオライトと共に、熱安定性を高める作用を有するものであれば、熱安定剤として公知の金属水酸化物（例えば、水酸化カルシウムやハイドロタルサイト類  $\langle \text{Mg} \cdot \text{Al} \cdot \text{Zn} (\text{CO}_3) \cdot x (\text{OH}) \cdot y \rangle$  等）を併用することもできる。これらの公知の熱安定剤の併用量は、特に限定しないが、あまり多すぎると、上記のような分散不良を招くため、上記のマグネシウム系やアルミニウム系の金属水酸化物あるいはゼオライトの  
15      添加量中、10 重量%以下とすることが好ましい。

本発明における加工助剤は、ポリアルキルメタクリレート類、ポリアルキルアクリレート類から選ばれる少なくとも一種であり、分子量 20 万～500 万程度のものが好ましく、より好ましくは分子量 50 万～300 万程度のものがある。

- 20      このポリアルキルメタクリレート類としては、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート等が挙げられ、ポリアルキルアクリレート類としては、ポリエチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリ 2-エチルヘキシルアクリレート等が挙げられ、中でも分子量 50 万～300 万程度のポリメチルメタクリレートや、分子量 50 万～300 万程度で MMA の共重合比が 1  
25      00～50 の（アルキル基がメチル基、ブチル基の）アルキルメタクリレートと（アルキル基がエチル基、ブチル基、2-エチルヘキシル基の）アルキルアクリレートとの共重合体（例えば、分子量 150 万程度のメチルメタクリレート／エチルアクリレート＝90／10 の共重合体等）が好ましい。

これらの加工助剤は、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物を成形加工して得ら

れる成形体における各添加剤の分散不良を解消する作用を有する。

すなわち、本発明の難燃性塩化ビニル系樹脂組成物は、硬質成形体用のものであって、可塑剤は配合しないか、あるいは塩化ビニル系樹脂 100 重量部に対して 5 重量部以下程度の少ない配合量とするため、各添加剤が塩化ビニル系樹脂中に均一に分散しない場合がある。この不具合を解消するために、加工助剤を配合する。

加工助剤の添加量は、少なすぎれば、このような作用を発現せず、逆に多すぎると、成形加工時に塩化ビニル系樹脂組成物が剪断発熱して安定した成形加工ができなくなるため、本発明では、ポリ塩化ビニル系樹脂 100 重量部に対して 0.5～10 重量部、好ましくは 1.5～8 重量部とする。

なお、上記のように、塩基性化合物や酸化チタンをモリブデン化合物で被覆している場合は、塩基性化合物や酸化チタンが、モリブデン化合物を良好に分散する作用をなすため、加工助剤は、配合しなくてもよい。

本発明では、上記の加工助剤と共に、添加剤の分散不良を解消する作用を有するものであれば、公知の加工助剤（例えば、メチルメタクリレートーブチルアクリレートスチレン共重合体：分子量 30 万）を併用することもでき、公知の加工助剤の併用量は、特に限定しないが、あまり多すぎると、上記のような剪断発熱量が多くなるため、上記の加工助剤の添加量中、10 重量%以下とすることが好ましい。

本発明における難燃性塩化ビニル系樹脂組成物は、所定量の塩化ビニル系樹脂と、防煙剤と、金属水酸化物やゼオライトと、必要に応じて添加される加工助剤や、公知の各種添加剤（例えば、防煙剤、熱安定剤《金属水酸化物等》、着色剤等）を、ブレンダーやヘンシェルミキサー等を用い粉碎し、均一に混合して得ることができる。

このようにして得られる本発明の難燃性塩化ビニル系樹脂組成物の成形性は、当該組成物が熱安定性に優れているか否かが基準となる。

この熱安定性は、プラストミルでの動的熱安定性評価法によつての分解時間（例えば、200℃に昇温後、トルクが 10%以上増加し始めた時間）で評価することができる。

本発明では、この分解時間が15min以上のものが適している。15min未満であると、成形時の安定性が低下することがある。

なお、分解時間の上限は、特に限定しないが、あまり高いと燃焼時の炭化が阻害され、発煙指数が高くなり、FM規格を満足できなくなることがあるため、本発明では30min程度とする。

本発明の難燃性塩化ビニル系樹脂成形体は、上記の難燃性塩化ビニル系樹脂組成物を、押出成形、カレンダープレス成形、あるいは押出連続プレス成形等により、フィルム状、シート状、板状、パイプ状、異形状等の種々の形態に成形することによって得ることができる。

上記の成形方法のうち、カレンダープレス成形法は、穏やかな条件での成形法であるため、カレンダー成形途上で組成物中に発生した歪が、プレス成形途上で解消されてしまい、得られる成形体（板体）は歪のない状態のものとなるが、この板体から各種の家電機器や電子機器等のハウジング材、あるいは半導体装置の部品等を成形するために熱加工すると、カレンダー成形時の歪が回復し、これらの各種成形品には、いわゆる艶戻り現象が生じてしまう。

また、カレンダープレス成形法は、カレンダー成形段階では、薄い板体しか成形できないため、所望厚みの板体とするためには、プレス成形段階で、複数枚の板を積層する必要がある。この積層体自体は、あるいはこの積層体から得られる上記のような各種成形品は、溶剤を用いて洗浄する際等に層間剥離を生じることがあり、耐溶剤性に劣っている。

さらに、カレンダープレス成形法は、カレンダー成形段階で得られる複数枚の板体を、プレス成形段階で積層して所望厚みの板体とするが、カレンダー成形段階で得られる複数枚の板体は、成形時の条件等により或る程度の厚みの振れを持っており、この厚みの振れに、プレス成形段階での条件等により生じる厚みの振れが相乗され、厚み精度においても劣っている。

押出成形法や押出連続プレス成形法は、カレンダープレス成形法に比べれば高温・高圧と言う過酷な条件での成形法であるため、上記のような艶戻りの問題はなく、また一度の押出で所望の厚みの板体を得ることができるため、層間剥離（耐溶剤性）の問題もないが、押出成形法では、押出条件の微妙な変動や



、押出された板体を引き出す際の微妙な条件変動等によって、板体に波打ち現象が生じたり、厚みが均一にならない等の問題がある。

これに対し、押出連続プレス成形法は、艶戻りの問題や層間剥離（耐溶剤性）の問題がないばかりか、押出された板体を、押出しに引き続いてプレスするため、浪打ち現象は生じないし、所望の厚みの板体を、高い厚み精度で得ることができると言う、上記の2つの成形法では得られない効果を得ることができる。

以上の成形方法で得られる本発明における成形体の、 $60^{\circ}\text{C} \times 48$ 時間の条件下での温水変色試験の前後における色差 $\Delta a$ 値は、 $-0.5 \sim +0.5$ であることが重要である。

色差 $\Delta a = 0.0$ すなわち変色が生じないことが最も好ましいが、この範囲内であれば十分実用性を有したものとなる。色差 $\Delta a < -0.5$ や、 $\Delta a > +0.5$ では、半導体の洗浄槽や、その周辺部材等のように、常時あるいは頻繁に温水と接触する成形体に、使用中に変色が生じてしまい、実用性を欠く。

なお、色差は、前記したように、防煙剤（高温分解促進剤）としてモリブデン化合物を用いる場合に顕著に生じ、この色差 $\Delta a$ 値を $-0.5 \sim +0.5$ の範囲内にするためには、 $60^{\circ}\text{C} \times 48$ 時間の条件下での温水変色試験後の水溶液における水素イオン濃度（pH）を $5.5 \sim 8.5$ に調整することによって達成することができる。

この水素イオン濃度（pH） $= 5.5 \sim 8.5$ の調整は、モリブデン化合物と共に、塩基性化合物や酸化チタンを上記の添加量で配合することによって容易かつ確実に実現することができる。

また、本発明における成形体は、優れた難燃性をも有しており、この難燃性は、ASTM E1354に準じ、コーンカロリメータを用いて評価することができる。

この評価は、コーンカロリメータを用いた燃焼試験により評価される難燃特性であって、単位面積および単位時間あたりの燃焼による発熱量の最大値（最大発熱量、PHRRとも記載する；単位： $\text{kW}/\text{m}^2$ 、平均値（平均発熱量、AHRRとも記載する；単位： $\text{kW}/\text{m}^2$ ）、総発熱量（総発熱量、THRとも記

載する；単位： $\text{MJ}/\text{m}^2$ )、質量減少率の平均値（質量減少率、AMLRとも記載する；単位： $\text{g}/\text{sec} \cdot \text{m}^2$ )、減光体積の最大値（最大減光体積、PSEAとも記載する；単位： $\text{m}^2/\text{g}$ )、減光体積の平均値（平均減光体積、ASEAとも記載する；単位： $\text{m}^2/\text{g}$ )等を挙げることができる。

5     なお、従来は、難燃性の指標の一つとして、産業相互保険組織（Factory Mutual System）を構成するFactory Mutual Research Corp. が定める評価基準が有効に利用されてきた。

この評価基準は、Cisaa Number 4910として挙げられているクリーンルーム材料の難燃性テスト（FMRC、Clean Room Materials Flammability Test Protocol）に基づいて測定された、難燃性を示す延焼指数（FPI）、発煙性を示す発煙指数（SDI）、腐食性ガス発生を示す腐食指数（CDI）等が指標（総じてFM規格とも記載する）とされている。

FM規格による評価値は、評価値を求める者が産業相互保険組織に試験片を提出し、産業相互保険組織がこの試験片を評価して得られる値であるため、評価結果が得られるまでに時間を要し非効率的であった。

本発明においては、このようなFM規格による評価値に代えて、評価値を求める者が行うことができるASTM E1354に準じたコーンカロリメータを用いる燃焼試験により評価される値を難燃性の指標とするものである。

20     上記のFM規格による延焼指数（FPI）は、上記のコーンカロリメータによって測定される最大発熱量（PHRR）、平均発熱量（AHRR）、総発熱量（THR）等の発熱量に関する評価値と強い相関を有する。

また、上記のFM規格による発煙指数（SDI）は、上記のコーンカロリメータによって測定される最大減光体積（PSEA）、平均減光体積（ASEA）等の減光体積に関する指標と強い相関を有する。

さらに、上記のFM規格による腐食指数（CDI）は、上記のコーンカロリメータによって測定される質量減少率（AMLR）等の質量減少に関する指標と強い相関を有する。

従って、コーンカロリメータを用いて難燃性を評価することにより、FM規

格の指標をも効果的に得ることができる。

FM規格においては、延焼指数(FPI)が6以下、発煙指数(SDI)が0.4以下と要求されている。

本発明では、このFM規格と同等以上の値を得るために、最大発熱量(PHRR) 130 Kw/m<sup>2</sup>以下、平均発熱量(AHRR) 82 Kw/m<sup>2</sup>以下、総発熱量(THR) 100 MJ/m<sup>2</sup>以下、質量減少率(AMLR) 13 g/sec・m<sup>2</sup>以下、最大減光体積(PSEA) 1500 m<sup>2</sup>/g以下、平均減光体積(ASEA) 1000 m<sup>2</sup>/g以下とすることが好ましく、中でも特に平均発熱量(AHRR)、平均減光体積(ASEA)が難燃性に対して支配的であるため、平均発熱量(AHRR) 65 kW/m<sup>2</sup>以下、かつ平均減光体積(ASEA) 800 m<sup>2</sup>/g以下とすることが好適である。

また、本発明における成形体の熱的特性は、JIS K 7206 B法荷重49.03 Nに準じて測定されるビカット軟化温度が70℃以上とすることが好ましい。

## 実施例

[実施例1～13、比較例1～10]

重合度800の塩化ビニル樹脂(塩化ビニルのホモポリマー)に対して、防煙剤と金属水酸化物またはゼオライトと加工助剤と安定剤を、表1、表2に示す割合で添加し、本発明および比較の難燃性塩化ビニル系樹脂組成物を得た。

表1、2中、

数字：重量部

重合度800の塩化ビニル樹脂：大洋PVC社製商品名“TH-800”

防煙剤1：ヒドロキシ錫酸亜鉛(アルキャンケミカル社製商品名“Flam t  
ard H”)

防煙剤2：モリブデン酸アンモニウム(日本無機化学社製商品名“モリアン・AHM”)

金属水酸化物：水酸化マグネシウム(協和化学社製商品名“マグサラットF”)

ゼオライト：Na-A型ゼオライト(東ソー社製商品名“GSL-1000”)

加工助剤：メチルメタアクリレート系共重合体（ローム&ハース社製商品名“K-120ND”）

珪酸カルシウム：動的粘度改良剤として添加（徳山曹達社製商品名“ソーレックス”）

5 安定剤：粉末錫系安定剤（日東化成社製商品名“MA300”）

液体錫系安定剤（日東化成社製商品名“N-2000”）

難燃剤：ポリリン酸アンモニウム（燐化学工業社製商品名“ノーバホワイトDA-6”）

過酸化物：ハイドロパーオキサイド（日本油脂社製商品名“パークミルP”）

10 架橋剤：トリアジンチオール（三協化成社製商品名“ジスネットDB”）

熱安定剤：ハイドロタルサイト（協和化学社製商品名“アルカマイザー1”）である。

15

20

25

〔表1の1〕

## 実施例

	1	2	3	4	5	6	7
塩化ビニル系樹脂	100	100	100	100	100	100	100
防煙剤 1	2	4	4	4	8	1	4
防煙剤 2	0	0	0	0	0	0	0
金属水酸化物	0.5	0.5	0.5	2	0.5	8	0.5
ゼオライト	0	0	0	0	0	0	0
加工助剤	1.5	1.5	3.5	1.5	1.5	1.5	8
粉末錫系安定剤	3	3	3	3	3	3	3
ポリリン酸アンモニウム	—	—	—	—	—	—	10
ハイドロパーオキサイド	—	—	—	—	—	—	—
トリアジンチオール	—	—	—	—	—	—	—
ハイドロタルサイト	—	—	—	—	—	—	—

15

〔表 1 の 2〕

## 実施例

	8	9	10	11	12	13
塩化ビニル系樹脂	100	100	100	100	100	100
防煙剤 1	4	0	2	2	2	2
防煙剤 2	0	4	0	0	0	0
金属水酸化物	0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ゼオライト	0.5	0	0	0	0	0
加工助剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
粉末錫系安定剤	3	3	3	3	3	3
ポリリン酸アンモニウム	—	—	0.5	—	—	—
ハイドロパーオキサイド	—	—	—	0.5	—	—
トリアジンチオール	—	—	—	—	0.5	—
ハイドロタルサイト	—	—	—	—	—	0.3

〔表 2〕

## 比較例

5		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	塩化ビニル系樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	防煙剤	0	4	4	4	4	4	0	15	4	4
	金属水酸化物	0	0	0	0.5	0	0	0	0.5	15	0.5
	加工助剤	1.5	1.5	1.5	0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	15
	粉末錫系安定剤	3	3	3	3	6	0	0	3	3	3
	液体錫系安定剤	0	0	0	0	0	3	4	0	0	0
	珪酸カルシウム	0	0	0.5	0	0	0	0	0.5	0	0

## 10 〔押出成形加工特性の評価〕

下記の評価方法で評価した結果を表 3、表 4 に示した。

(1) 難燃性：実施例 1 ～ 13 および比較例 1 ～ 10 の組成物を 5 mm 厚の板状に押出成形し、この成形体について、アトラス社製コーンカロリメータを用い、ASTM E 1354 に準じ、A H R R (Kw/m<sup>2</sup>) と A S E A (m<sup>2</sup>/g) を測定した。

(2) 熱的特性の評価：上記の成形体について、J I S K 7206 B 法 荷重 49.03 N に準じ、ビカット軟化温度 (°C) を測定した。

(3) 成形加工特性の評価：実施例 1 ～ 13 および比較例 1 ～ 10 の組成物について、プラストミルでの動的熱安定性評価法によって、200°C における分解時間を測定した。分解時間はトルクが 10% 以上増加し始めた時間 (min) とした。

(4) 成形体の外観評価：二軸押出機で 1 mm 厚の板状に押出成形し、この成形体における表面分散状態を目視により、次の基準で評価した。

○：凝集物が全く見られず、優れた外観を示している。

△：微細な凝集物が微量に散見されるが、商品とできるもの。

×：凝集物を明確に確認でき、商品とできないもの。

〔表 3 の 1〕

		<u>実施例</u>						
		1	2	3	4	5	6	7
5	AHRR (kW/m <sup>2</sup> )	31	28	28	20	25	33	27
	ASEA (m <sup>2</sup> /g)	765	738	735	672	703	776	730
	ピカット軟化温度 (°C)	77	77	77	77	77	77	77
	動的熱安定性 (min)	23	20	19	22	15	25	16
	外観	△	△	○	△	△	△	○

10

〔表 3 の 2〕

		<u>実施例</u>					
		8	9	10	11	12	13
15	AHRR (kW/m <sup>2</sup> )	39	30	30	29	30	40
	ASEA (m <sup>2</sup> /g)	761	774	751	760	758	768
	ピカット軟化温度 (°C)	77	76	77	77	77	77
	動的熱安定性 (min)	18	23	25	16	17	25
	外観	△	△	△	△	○	△

20

〔表 4〕

		<u>比較例</u>									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
25	AHRR (kW/m <sup>2</sup> )	65	58	50	26	58	62	71	19	17	26
	ASEA (m <sup>2</sup> /g)	814	762	758	730	762	771	822	623	657	726
	ピカット軟化温度 (°C)	77	77	77	77	75	68	67	79	78	77
	動的熱安定性 (min)	24	12	10	21	13	24	36	9	21	13
	外観	○	△	△	×	△	△	○	×	×	△

# 〔カレンダープレス成形加工特性の評価〕

下記の評価方法で評価した結果を表5、表6に示した。

(1) 難燃性：実施例1～9および比較例1～10の組成物を、180℃のカレンダーロールで混練し、1mm厚にシーティングし、得られたシート6枚を重ね、200℃の熱板で5mm厚に15分間プレス成形し、このカレンダープレス成形体について、前記押出成形体と同様にしてA H R R (Kw/m<sup>2</sup>)とA S E A (m<sup>2</sup>/g)を測定した。

(2) 熱的特性の評価：上記のカレンダープレス成形体について、前記押出成形体と同様にしてピカット軟化温度(℃)を測定した。

(3) プレス熱安定性：実施例1～9および比較例1～10の組成物を、180℃のカレンダーロールで混練し、0.5mm厚にシーティングし、得られたシート6枚を重ね、200℃の熱板で2mm厚にプレス成形し、このプレス成形状態を保持し5分毎に上側の熱板を外し目視観察し、変色が認められるまでの時間が20分以上の場合をOKとし、20分で変色したものをNGとした。

(4) カレンダープレス成形体の外観評価：上記の難燃性評価のところで得たカレンダープレス成形体における表面分散状態を目視により、前記押出成形体と同じ基準で評価した。

〔表5〕

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
	AHRR (kW/m <sup>2</sup> )	34	27	28	22	26	30	27	42	33
	ASEA (m <sup>2</sup> /g)	771	731	721	669	712	762	728	783	780
	ピカット軟化温度(℃)	77	78	78	78	79	78	78	77	77
	プレス熱安定性(min)	25	20	20	20	20	25	20	25	25
	外観	○	○	○	○	△	△	○	○	○



〔表 6〕

		比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5	AHRR (kW/m <sup>2</sup> )	63	55	58	38	53	52	77	25	32	28
	ASEA (m <sup>2</sup> /g)	832	776	763	721	763	762	829	663	641	715
	ピカット軟化温度 (°C)	78	77	77	77	76	68	68	78	78	77
	プレス熱安定性 (min)	30	10	10	20	10	25	35	10	15	10
	外観	○	○	△	×	○	○	○	×	△	○

## 10 〔押出プレス成形加工特性の評価〕

下記の評価方法で評価した結果を表 5、表 6 に示した。

(1) 難燃性：実施例 1 ～ 9 および比較例 1 ～ 10 の組成物を、二軸押出機で 10 mm 厚の板状に押出成形し、これを 200 °C の熱板で 5 mm 厚に連続プレス成形し、この押出プレス成形体について、前記押出成形体と同様にして A  
15 HRR (Kw/m<sup>2</sup>) と ASEA (m<sup>2</sup>/g) を測定した。

(2) 熱的特性の評価：上記の押出プレス成形体について、前記押出成形体と同様にしてピカット軟化温度 (°C) を測定した。

(3) 押出プレス熱安定性：実施例 1 ～ 9 および比較例 1 ～ 10 の組成物を、二軸押出機で 4 mm 厚の板状に押出成形し、これを 200 °C の熱板で 2 mm  
20 厚にプレス成形し、このプレス時間を 5 分間、10 分間、15 分間・・・とそれぞれ延長させて行い、それぞれのプレス時間でのサンプルを採取し、目視観察し、変色が発生する時間が 15 分以上の場合を OK とし、15 分で変色したものを NG とした。

(4) 押出プレス成形体の外観評価：上記の難燃性評価のところで得た押出  
25 プレス成形体における表面分散状態を目視により、前記押出成形体と同じ基準で評価した。

〔表 7〕

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	AHRR (kW/m <sup>2</sup> )	31	27	29	20	27	31	29	41	30
	ASEA (m <sup>2</sup> /g)	771	752	744	666	715	781	744	758	741
	ピカット軟化温度 (°C)	77	77	77	77	77	77	77	76	77
	押出プレス熱安定性 (min)	20	15	15	20	15	20	15	15	20
	外観	△	△	○	○	△	△	○	○	△

10 〔表 8〕

		比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
15	AHRR (kW/m <sup>2</sup> )	68	59	52	24	57	63	74	21	20	31
	ASEA (m <sup>2</sup> /g)	825	758	761	739	781	769	815	633	681	751
	ピカット軟化温度 (°C)	77	77	77	77	75	68	66	78	78	77
	押出プレス熱安定性 (min)	20	10	10	15	10	15	25	10	15	10
	外観	○	○	△	×	○	△	○	×	×	△

## 〔成形法の違いによる成形体の特性評価〕

20 上記の押出成形法、カレンダープレス成形法、押出連続プレス成形法で得られた各成形体において、ほぼ同等の熱安定性を示す実施例 4 の組成物を用い、厚さ 5 mm と 10 mm の成形体を、押出成形法、カレンダープレス成形法、押出連続プレス成形法で製造した。なお、カレンダープレス成形法の場合は、上記と同様に 1 mm の厚さのシートを 5 枚または 10 枚積層した。

25 これらの成形体について、熱加工時艶戻り性、厚み精度、耐溶剤性を、次の要領および基準にて評価し、結果を表 9 に示した。

## (1) 熱加工時艶戻り性：

1) 厚さ 5 mm の成形体を水平に載置し、その表面に、同組成の厚さ 5 mm の成形体の端面を当てて垂直に立て、その内隅に、一般硬質塩化ビニルから

なる直径3mmの溶接棒を当てて、190℃の熱風を発生する溶接ガンを用いて1分/10cmの速度で溶接棒を溶かし付けることにより、2枚の成形体を直角に溶接したときに、溶接棒近辺の成形体表面の艶が失われる状態を目視観察し、次の基準で評価した。

5 ○：艶の変化が認められないもの。

△：艶の低化は僅かに認められるが、実用上支障ないもの。

×：艶の低化が鮮明に認められ、実用上支障あるもの。

2) 厚さ5mmの成形体を140℃(JIS 6745準拠)と170℃(熱曲げ加工温度)のギヤオーブンで加熱した際の、成形体表面の艶が失われる

10 状態を目視観察し、次の基準で評価した。

○：艶の変化が認められないもの。

△：艶の低化は僅かに認められるが、実用上支障ないもの。

×：艶の低化が鮮明に認められ、実用上支障あるもの。

(2) 厚み精度：

15 厚さ10mmの成形体の厚み分布を厚みの振れ幅Rで評価した。

(3) 耐溶剤性：

厚さ5mmの成形体を、100%アセトン液に30分間浸漬したときの層間剥離状態を目視観察し、次の基準で評価した。

○：層間剥離がないもの。

20 ×：層間剥離があるもの。

	押出	カレンダープレス	押出連続プレス
艶戻り			
溶接	△	×	○
オープン			
5 140℃	○	△	○
170℃	△	×	○
厚み精度	±2.5%	±3.5%	±1.3%
耐溶剤性	○	×	○

#### 10 【実施例14～22、比較例11～15】

重合度780の塩化ビニル樹脂（塩化ビニルのホモポリマー）100重量部に対して、有機錫系安定剤（ジブチル錫マレートポリマー／ジブチル錫マレートエステル＝4／1混合品《三共有機合成社製商品名“BM／90E”》）、鉛系安定剤（二塩基性硫酸鉛／二塩基性ステアリン酸鉛＝4／1混合品《水澤化学社製商品名“TC／C18”》）、モリブデン化合物（モリブデン酸アンモニウム《日本無機化学社製商品名“モリアン・AHM”》）、塩基性化合物（表10に示すもの）、着色剤として酸化チタンを表10に示す割合で添加し、本発明の難燃性塩化ビニル系樹脂組成物を得た。

#### 〔評価方法〕

20 実施例14～22および比較例11～15で得た各難燃性塩化ビニル系樹脂組成物を、厚さ5mmのシート状に押出成形し、この押出成形品を幅20mm、長さ20mmにカットして試験片Aとし、下記の項目につき評価し、結果を表10に併せて示す。

#### （1）難燃性の評価：

25 上記の試験片Aについて、アトラス社製コーンカロリメータを用い、ASTM E1354に準じ、AHRR（Kw／m<sup>2</sup>）とASEA（m<sup>2</sup>／g）を測定した。

#### （2）耐温水変色性の評価：

上記の試験片Aを60℃に加温した20mlの純水に浸漬し、この状態で4

8時間保持した後、浸漬前と後の色相変化について、色差測定装置を用いて測定し、 $\Delta a$ 値を求めた。

(3) 水素イオン濃度の評価：

上記の試験片Aを60℃に加熱した20mlの純水に浸漬し、この状態で4  
5 8時間保持した後、水溶液のpHをpHメータにより測定した。

(4) 熱安定性の評価：

厚さを1mmとする以外は上記の試験片と同様にしてシート状の押出成形品を得、これを100mm×100mmの大きさにカットして試験片Bとし、この試験片Bを200℃のオーブンで加熱し、黒変しない時間を目視判定し、次の基準で評価した。  
10

○；30分以上

△；20分以上30分未満

×；15分以下

(5) 環境負荷物質の評価：

15 上記の試験片Bを蛍光X線測定装置に掛けて鉛金属の定性分析を行い、次の基準で評価した。

○；鉛金属検出されなかった場合

×；鉛金属検出された場合

〔表 10 の 1〕

## 実施例

		14	15	16	17	18
5	塩化ビニル樹脂重合度 780	100	100	100	100	100
	Sn 系安定剤	3	3	3	3	3
	Pb 系安定剤	—	—	—	—	—
	＜モリブデン化合物＞					
	モリブデン酸アンモニウム	3	3	3	3	3
10	＜塩基性化合物＞					
	①アミノカルボン酸誘導体	—	—	—	—	—
	1,3 ブタンジオールビス(3-アミノプロレート)	1		1	1	0.3
	②尿素誘導体					
	N,N' ジフェニルチオ尿素	—	—	—	—	—
15	③ドロマイト系誘導体					
	軽焼ドロマイト	0.3	0.3	—	—	—
	④金属石鹸					
	マグネシウムステアレート	—	0.5	0.5	—	—
	酸化チタン	5	5	5	5	5
20	環境負荷物質(鉛化合物)有無	○	○	○	○	○
	難燃性 AHRR (Kw/m <sup>2</sup> )	13	15	23	20	8
	ASEA (m <sup>2</sup> /g)	536	601	721	704	654
	耐変色性 60℃48 時間水浸漬後Δa	0.22	0.20	0.02	-0.08	-0.29
	60℃48 時間水浸漬後水素イオン濃度 pH	7.5	7.3	6.9	6.4	6.0
25	熱安定性 黒変時間	○	○	○	△	△

〔表 10 の 2〕

5		実施例			
		19	20	21	22
	塩化ビニル樹脂重合度 780	100	100	100	100
	Sn 系安定剤	3	3	3	3
	Pb 系安定剤	—	—	—	—
	＜モリブデン化合物＞				
10	モリブデン酸アンモニウム	3	6	3	3
	＜塩基性化合物＞				
	①アミノカルボン酸誘導体				
	1,3 ブタンジオールビス(3-アミノプロペート)	—	1	—	—
	②尿素誘導体				
15	N, N' ジフェニルチオ尿素	1	—	—	—
	③ドロマイト系誘導体				
	軽焼ドロマイト	—	—	0.3	—
	④金属石鹸				
	マグネシウムステアレート	—	—	—	1
20	酸化チタン	5	5	5	5
	環境負荷物質(鉛化合物)有無	○	○	○	○
	難燃性 AHRR (Kw/m <sup>2</sup> )	16	6	12	33
	ASEA (m <sup>2</sup> /g)	729	631	592	698
	耐変色性 60℃48 時間水浸漬後 Δa	-0.01	-0.33	0.18	-0.11
25	60℃48 時間水浸漬後水素イオン濃度 pH	6.2	5.8	7.1	6.2
	熱安定性 黒変時間	△	△	○	○

〔表 10 の 3〕

		比較例				
		11	12	13	14	15
5	塩化ビニル樹脂重合度 780	100	100	100	100	100
	Sn 系安定剤	3	3	3	3	
	Pb 系安定剤	—	—	—	—	3
	<モリブデン化合物>					
	モリブデン酸アンモニウム	0	10	3	3	3
10	<塩基性化合物>					
	①アミノカルボン酸誘導体					
	1,3 ブタンジオールビス(3-アミノプロレート)	1	1	5	—	—
	②尿素誘導体					
15	N,N' ジフェニルチオ尿素	—	—	—	—	—
	③ドロマイト系誘導体					
	軽焼ドロマイト	—	—	—	—	—
	④金属石鹸					
	マグネシウムステアレート	—	—	—	—	—
20	酸化チタン	5	5	5	5	5
	環境負荷物質(鉛化合物)有無	○	○	○	○	×
	難燃性 AHRR (Kw/m <sup>2</sup> )	65	4	66	15	6
	ASEA (m <sup>2</sup> /g)	825	293	850	607	596
	耐変色性 60℃48 時間水浸漬後△a	-0.02	-2.11	-0.05	-1.10	0.20
	60℃48 時間水浸漬後水素イオン濃度 pH	6.3	4.2	6.3	5.1	7.2
	熱安定性 黒変時間	○	×	×	○	○
25						

表 10 から明らかなように、本発明によれば、難燃性、耐変色性、熱安定性に優れた成形体を得ることができるのに対し、モリブデン化合物を配合しなかつ



たり(比較例 1 1)、大量に配合しすぎたり(比較例 1 2)、あるいは塩基性化合物を大量に配合しすぎたり(比較例 1 3)、配合しなかったもの(比較例 1 4, 1 5)は、これらの特性を全て充足する成形体を得ることができない。

なお、比較例 1 5 は、塩基性化合物を配合していないにも拘わらず、耐変色性に優れた結果を得ているが、これは比較例 1 5 で使用している鉛系安定剤が、本発明で使用する有機錫系安定剤よりも塩基性が強いことによると推測される。

〔実施例 2 3 ~ 3 3、比較例 1 6 ~ 2 4〕

(表面が被覆された防煙剤の調製)

10 水 2 リットルに、表 1 1, 表 1 2 に示す核剤 2 0 0 g を懸濁し、これに表 1 1, 表 1 2 に示すモリブデン酸塩(難燃助剤併用の場合: モリブデン酸塩/難燃助剤《重量比》= 1) が、表面被覆防煙剤中、 $\text{MoO}_3$  として 2 0 重量% となる量で、モリブデン酸塩水懸濁液を添加し、水溶液の pH と温度を調節してモリブデン系化合物を核剤の表面に析出させ、ろ過、水洗した。

15 得られた固体を乾燥、焼成、粉碎し、核剤としての酸化チタンや塩基性化合物にモリブデン系化合物が被覆された防煙剤を得た。

(難燃性塩化ビニル系樹脂組成物の調製)

上記のようにして調製した表面被覆防煙剤を用い、表 1 1, 表 1 2 に示す配合で、塩化ビニル系樹脂および安定剤と均一に混合し、本発明および比較の難燃性塩化ビニル系樹脂組成物(コンパウンド粉体)を得た。

表 1 1, 表 1 2 に示す難燃性塩化ビニル系樹脂組成物を押出成形法、カレンダープレス成形法、押出連続プレス成形法で成形して、下記寸法を有する本発明および比較の板状成形体を得、この成形体について、下記の特性を評価し、結果を、表 1 1, 表 1 2 に示す。

25 (ア) 難燃性の評価

厚み 5 mm 幅 2 0 mm 長さ 2 0 mm の成形体について、アトラス社製コーンカロリーメータを用いて、ASTME 1 3 5 4 に準じ、AHRR ( $\text{kW}/\text{m}^2$ )、ASEA ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) を測定した。

(イ) 耐温水変色性の評価

60℃の純水20mlに、厚み5mm幅20mm長さ20mmの成形体を浸漬し、この状態で48時間保持した後、浸漬前と後の色相変化について、色差測定装置を用いて測定し、 $\Delta a$ 値を求めた。

(ウ) 熱安定性の評価

- 5 厚み1mm幅20mm長さ20mmの成形体を200℃オーブンで加熱し、黒変しない時間を目視判定し、次の基準で評価した。

○：30分以上

△：20分以上

×：15分以下

- 10 (エ) 環境負荷物質（鉛化合物）の評価

厚み5mm幅20mm長さ20mmの成形体を蛍光X線測定装置に掛けて鉛金属の定性分析を行い、次の基準で評価した。

○：鉛金属検出されなかった場合

×：鉛金属検出された場合

- 15 (オ) 耐薬品性の評価

JIS 6745に準じて、厚み1mm幅20mm長さ20mmの成形体を35%塩酸中に、60℃×48時間浸漬し、浸漬前と後の重量を測定してその変化率を求めた

○：重量変化率0.5%以下の場合

- 20 ×：重量変化率0.5%を超える場合

(カ) 分散性評価

厚み5mm幅20mm長さ20mmの成形体について、防煙剤の凝集分散状態を目視判定し、次の基準で評価した。

○：凝集物がない場合

- 25 ×：凝集物がある場合

(キ) 熱加工時艶戻り性・厚み精度・耐溶剤性

前記した実施例4の組成物を用いての成形体と同様の要領および基準により評価した。

〔表 11 の 1〕

		実施例		
		23	24	25
5	塩化ビニル樹脂重合度 780	100	100	100
	Pb 系安定剤	—	—	—
	Sn 系安定剤	2	2	2
	< 高温分解促進剤(防煙剤) 組成 >			
	表面被覆剤			
	核剤			
	モリブデン系化合物			
	塩基性化合物			
	酸化チタン			
10	モリブデン酸アンモニウム 20%	3	3	3
	沈降性硫酸バリウム 80%	—	—	—
	Na-A 型ゼオライト	0.5	0.5	0.5
	成形方法	連続プレス	カレンダープレス	押出
	難燃性	AHRR (Kw/m <sup>2</sup> )	23	23
		ASEA (m <sup>2</sup> /g)	705	705
	耐温水変色性 60°C48 時間 Δa	-0.03	-0.03	-0.03
	熱安定性	△	△	△
15	環境負荷物質(鉛化合物)有無	○	○	○
	耐薬品性 60°C48 時間 35%塩酸	0.35	0.35	0.35
	外観(分散性)	○	○	○
	艶戻り			
	溶接	○	×	△
	オープン			
	140°C	○	△	○
	170°C	○	×	△
20	厚み精度	±1.5%	±3%	±2%
	耐溶剤性	○	×	○

〔表 11 の 2〕

		実施例		
		26	27	28
5	塩化ビニル樹脂重合度 780	100	100	100
	Pb 系安定剤	—	—	—
	Sn 系安定剤	2	2	2
	< 高温分解促進剤(防煙剤) 組成 >			
	表面被覆剤	核剤		
	モリブデン系化合物	塩基性化合物	酸化チタン	
10	モリブデン酸アンモニウム 10%+三酸化モリブデン 10%	沈降性硫酸バリウム 80%	—	3 — —
	モリブデン酸アンモニウム 20%	沈降性硫酸バリウム 40%	酸化チタン 40%	— 3 —
	モリブデン酸アンモニウム 20%	酸化マグネシウム 10%	酸化チタン 70%	— — 3
	Na-A 型ゼオライト	0.5	0.5	0.5
15	成形方法	連続プレス	連続プレス	連続プレス
	難燃性	AHRR (Kw/m <sup>2</sup> )	21	20 25
		ASEA (m <sup>2</sup> /g)	689	682 721
	耐温水変色性 60°C48 時間 Δa	0.26	0.16	-0.09
	熱安定性	△	△	△
	環境負荷物質(鉛化合物)有無	○	○	○
	耐薬品性 60°C48 時間 35%塩酸	0.34	0.34	0.4
	外観(分散性)	○	○	○
20	艶戻り			
	溶接	○	○	○
	オープン			
	140°C	○	○	○
	170°C	○	○	○
	厚み精度	±1.5%	±1.5%	±1.5%
	耐溶剤性	○	○	○
25				

〔表 1 の 3〕

		実施例				
		29	30	31		
5	塩化ビニル樹脂重合度 780	100	100	100		
	Pb 系安定剤	—	—	—		
	Sn 系安定剤	2	2	2		
< 高温分解促進剤(防煙剤) 組成 >						
表面被覆剤		核剤				
モリブデン系化合物		塩基性化合物	酸化チタン			
10	モリブデン酸アンモニウム 20%	軽焼ドロマイト 10%	酸化チタン 70%	3	—	—
	モリブデン酸アンモニウム 20%	アミノクロトン酸 エステル 10%	酸化チタン 70%	—	3	—
	モリブデン酸アンモニウム 20%	アミノクロトン酸 エステル 80%	—	—	—	3
	Na-A 型ゼオライト		0.5	0.5	0.5	
成形方法		連続プレス 連続プレス 連続プレス				
15	難燃性	AHRR (Kw/m <sup>2</sup> )	32	38	42	
		ASEA (m <sup>2</sup> /g)	754	768	645	
	耐温水変色性 60°C48 時間	Δa	0.29	-0.04	-0.15	
	熱安定性	Δ	○	○		
	環境負荷物質(鉛化合物)有無	○	○	○		
	耐薬品性 60°C48 時間	35%塩酸	0.48	0.28	0.32	
	外観(分散性)	○	○	○		
	艶戻り		○	○	○	
20	溶接	○	○	○		
	オープン					
	140°C	○	○	○		
	170°C	○	○	○		
厚み精度		±1.5%	±1.5%	±1.5%		
耐溶剤性		○	○	○		

〔表 1 1 の 4〕

		実施例	
		32	33
5	塩化ビニル樹脂重合度 780	100	100
	Pb 系安定剤	—	—
	Sn 系安定剤	2	2
	< 高温分解促進剤(防煙剤) 組成 >		
	表面被覆剤	核剤	
	モリブデン系化合物	塩基性化合物	酸化チタン
10	モリブデン酸アンモニウム 20%	沈降性硫酸バリウム 80%	—
	モリブデン酸アンモニウム 20%	酸化マグネシウム 80%	—
	Na-A 型ゼオライト		0.5
			0.5
	成形方法	連続プレス 連続プレス	
15	難燃性	AHRR (Kw/m <sup>2</sup> )	21
		ASEA (m <sup>2</sup> /g)	669
	耐温水変色性 60℃48 時間	Δa	0.20
	熱安定性		○
	環境負荷物質(鉛化合物)有無		○
	耐薬品性 60℃48 時間	35%塩酸	0.47
	外観(分散性)		○
	艶戻り		
		溶接	○
		オープン	
20		140℃	○
		170℃	○
	厚み精度		±1.5%
	耐溶剤性		○

〔表 1 2 の 1〕

		比較例			
		16	17	18	
5	塩化ビニル樹脂重合度 780	100	100	100	
	Pb 系安定剤	—	—	—	
	Sn 系安定剤	2	2	2	
< 高温分解促進剤(防煙剤) 組成 >					
表面被覆材		核材			
モリブデン系化合物		塩基性化合物	酸化チタン		
10	モリブデン酸アンモニウム 20%	沈降性硫酸バリウム 80%	—	3	
	モリブデン酸アンモニウム 20%	酸化チタン 80%	—	3	
	Na-A 型ゼオライト		1	0.5	
成形方法		連続プレス	連続プレス	連続プレス	
15	難燃性	AHRR (Kw/m <sup>2</sup> )	79	23	19
		ASEA (m <sup>2</sup> /g)	856	697	643
	耐温水変色性 60℃48 時間	Δa	-0.02	-0.11	-0.68
	熱安定性		○	×	△
	環境負荷物質(鉛含有量)有無		○	○	○
	耐薬品性 60℃48 時間	35%塩酸	0.23	0.29	0.31
	外観(分散性)		○	○	○
艶戻り					
20	溶接		○	○	
	オープン				
	140℃		○	○	
	170℃		○	○	
厚み精度		±1.5%	±1.5%	±1.5%	
耐溶剤性		○	○	○	

〔表 1 2 の 2〕

		比較例			
		19	20	21	
5	塩化ビニル樹脂重合度 780	100	100	100	
	Pb 系安定剤	—	—	—	
	Sn 系安定剤	2	2	2	
< 高温分解促進剤(防煙剤) 組成 >					
表面被覆材		核材			
モリブデン系化合物		塩基性化合物	酸化チタン		
10	モリブデン酸アンモニウム 20%	—	酸化チタン 70% +酸化アルミニウム 10%	3 — —	
	モリブデン酸アンモニウム 20%	—	酸化アルミニウム 80%	— 3 —	
	モリブデン酸アンモニウム 20%	—	酸性リン酸エステル 80%	— — 3	
	Na-A 型ゼオライト		0.5	0.5	0.5
成形方法		連続プレス 連続プレス 連続プレス			
15	難燃性	AHRR (Kw/m <sup>2</sup> )	15	23	23
		ASEA (m <sup>2</sup> /g)	674	674	674
	耐温水変色性 60℃48 時間	Δa	-0.72	-0.91	-0.82
	熱安定性		△	△	○
	環境負荷物質(鉛含有量)有無		○	○	○
	耐薬品性 60℃48 時間	35%塩酸	0.34	0.48	0.41
	外観(分散性)		○	○	○
	艶戻り	溶接	○	○	○
20	オープン				
		140℃	○	○	○
		170℃	○	○	○
	厚み精度		±1.5%	±1.5%	±1.5%
	耐溶剤性		○	○	○



〔表 1 2 の 3〕

		比較例			
		22	23	24	
5	塩化ビニル樹脂重合度 780	100	100	100	
	Pb 系安定剤	—	—	2	
	Sn 系安定剤	2	2	—	
	< 高温分解促進剤(防煙剤) 組成 >				
10	表面被覆材	核材			
	モリブデン系化合物	塩基性化合物 酸化チタン			
	モリブデン酸アンモニウム 20%	沈降性硫酸バリウム 80%	—	—	
	10	—	10	3	
	Na-A型ゼオライト		0.5	0.5	0.5
	成形方法		連続プレス	連続プレス	連続プレス
	難燃性	AHRR (Kw/m <sup>2</sup> )	13	8	19
		ASEA (m <sup>2</sup> /g)	629	365	679
	耐温水変色性 60℃48 時間 Δa	—0.83	—0.48	0.13	
	熱安定性	×	×	○	
15	環境負荷物質(鉛含有量)有無	○	○	×	
	耐薬品性 60℃48 時間 35%塩酸	0.79	0.69	0.29	
	外観(分散性)	×	○	○	
	艶戻り	○	○	○	
20		オープン			
		140℃	○	○	○
		170℃	○	○	○
	厚み精度	±1.5%	±1.5%	±1.5%	
	耐溶剤性	○	○	○	

表 1 1, 表 1 2 から明らかなように、本発明の難燃性塩化ビニル系樹脂組成物およびその成形体によれば、組成物における各成分が良好に分散されているため、成形体は、分散不良のない優れた外観を呈し、しかも耐温水変色性、難燃性、耐薬品性等においても、優れたものとなる。

一方、比較例では、これらのどれかが欠けた成形体しか得ることができない

### 産業上の利用可能性

本発明の難燃性塩化ビニル系樹脂組成物によれば、難燃性に優れるばかりでなく、成形加工性に優れるため、各種形態の成形体を各種の成形法で容易に得ることができ、しかもこの成形体は、難燃性に優れ、発煙量も少なく、高い軟化温度を有し、外観も良好となる。

このため、本発明の樹脂組成物による成形体は、航空機、船舶、車両等の輸送機内外機材；建築物内外装材；家具、事務用具等の日用品；家電機器、電子機器等のハウジング材；半導体装置の部品等として好適である。

特に、押出連続プレス成形法による成形体は、熱加工時の艶戻りがなく、耐溶剤性・耐薬品性に優れ、かつ高い厚み精度を有するため、上記のような種々の成形品の原体として良好に使用することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 塩化ビニル系樹脂 100 重量部、

5 亜鉛化合物、モリブデン化合物、錫化合物より選ばれる少なくとも一種の防  
煙剤 0.05～10 重量部、および

アルミニウム系およびマグネシウム系の金属水酸化物、ゼオライトより選  
ばれる少なくとも一種 0.01～10 重量部、  
を含んでなることを特徴とする難燃性塩化ビニル系樹脂組成物。

10 2. 加工助剤として、ポリアルキルメタクリレート類、ポリアルキルアクリ  
レート類の少なくとも一種 0.1～10 重量部を、さらに含むことを特徴とす  
る請求項 1 に記載の難燃性塩化ビニル系樹脂組成物。

15 3. 防煙剤がモリブデン化合物であって、該モリブデン化合物 0.05～8  
重量部を含み、さらに塩基性化合物 0.1～3 重量部を含んでなることを特徴  
とする請求項 1 または 2 に記載の難燃性塩化ビニル系樹脂組成物。

20 4. 防煙剤が、塩基性化合物または、塩基性化合物と酸化チタンを核剤とし  
、該核剤がモリブデン化合物で表面被覆されてなるものであって、該表面被覆  
防煙剤を 0.1～8 重量部含んでなることを特徴とする請求項 1 に記載の難燃  
性塩化ビニル系樹脂組成物。

5. モリブデン化合物が、表面被覆防煙剤全量中 5～50 重量%であること  
を特徴とする請求項 4 に記載の難燃性塩化ビニル系樹脂組成物。

25

6. 塩基性化合物が、アミノカルボン酸誘導体、尿素誘導体、ドロマイト系  
誘導体、金属石鹼、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸  
化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、  
炭酸石灰、群青、硫酸バリウム、沈降性硫酸バリウムから選ばれる少なくとも

1 種であることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の難燃性塩化ビニル系樹脂組成物。

5 7. 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の難燃性塩化ビニル系樹脂組成物を押出成形、カレンダープレス成形、または押出連続プレス成形して得られることを特徴とする難燃性塩化ビニル系樹脂成形体。

10 8.  $60^{\circ}\text{C} \times 48$  時間の温水変色試験における温水浸漬前後の色差  $\Delta a$  値が  $-0.5 \sim +0.5$  であることを特徴とする請求項 7 に記載の難燃性塩化ビニル系樹脂成形体。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14052

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L27/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L27/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPIL Derwent

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-263668 A (Tsutsunaka Plastic Industry Co., Ltd.), 07 October, 1997 (07.10.97), Full text (Family: none)	1, 3-8
X	JP 8-134301 A (Tsutsunaka Plastic Industry Co., Ltd.), 28 May, 1996 (28.05.96), Full text (Family: none)	1-2, 4-7
X	JP 10-139967 A (Tsutsunaka Plastic Industry Co., Ltd.), 26 May, 1998 (26.05.98), Full text (Family: none)	1-2, 4-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 January, 2004 (16.01.04)

Date of mailing of the international search report  
27 January, 2004 (27.01.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14052

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-284948 A (Tsutsunaka Plastic Industry Co., Ltd.), 03 October, 2002 (03.10.02), Full text (Family: none)	1-3,7
X	JP 10-182909 A (Takiron Co., Ltd.), 07 July, 1998 (07.07.98), Full text (Family: none)	1-3,7-8
X	JP 11-181204 A (Takiron Co., Ltd.), 06 July, 1999 (06.07.99), Full text (Family: none)	1,7-8
X	JP 6-306232 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 01 November, 1994 (01.11.94), Full text (Family: none)	1-3,7
X	JP 2000-226483 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 15 August, 2000 (15.08.00), Full text (Family: none)	1,7-8
A	JP 4-50251 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 19 February, 1992 (19.02.92), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 2002-226659 A (Takiron Co., Ltd.), 14 August, 2002 (14.08.02), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 58-206650 A (The BF Goodrich Co.), 01 December, 1983 (01.12.83), Full text & EP 94604 A2	1-8

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

IntCl<sup>7</sup> C08L27/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

IntCl<sup>7</sup> C08L27/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL Derwent

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 9-263668 A (筒中プラスチック工業株式会社)1997. 10. 07, 全文 (ファミリーなし)	1, 3-8
X	JP 8-134301 A (筒中プラスチック工業株式会社)1996. 05. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-2, 4-7
X	JP 10-139967 A (筒中プラスチック工業株式会社)1998. 05. 26, 全文(ファミリーなし)	1-2, 4-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 01. 2004

国際調査報告の発送日

27. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加賀 直人

4 J

9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-284948 A (筒中プラスチック工業株式会社)2002. 10. 03, 全文(ファミリーなし)	1-3, 7
X	JP 10-182909 A (タキロン株式会社)1998. 07. 07, 全文(ファミリーなし)	1-3, 7-8
X	JP 11-181204 A (タキロン株式会社)1999. 07. 06, 全文(ファミリーなし)	1, 7-8
X	JP 6-306232 A (積水化学工業株式会社)1994. 11. 01, 全文(ファミリーなし)	1-3, 7
X	JP 2000-226483 A (住友ベークライト株式会社)2000. 08. 15, 全文(ファミリーなし)	1, 7-8
A	JP 4-50251 A (住友ベークライト株式会社)1992. 02. 19, 全文(ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-226659 A (タキロン株式会社)2002. 08. 14, 全文(ファミリーなし)	1-8
A	JP 58-206650 A (ザ・ビー・エフ・グッドリッチ・カンパニー)1983. 12. 01, 全文 & EP 94604 A2	1-8